



Espacenet

Bibliographic data: JP 55126552 (A)

GLASS FIBER SIZING AGENT

Publication date: 1980-09-30
Inventor(s): ITOU HARUYASU; NINOMIYA YUUHACHI +
Applicant(s): ASAHI FIBREGLASS CO +
Classification:
 - international: C03C25/10; (IPC1-7): C03C25/02
 - European:
Application number: JP19790032318 19790322
Priority number(s): JP19790032318 19790322
Also published as:
 • JP 62042870 (B)
Cited documents: JP36023849 (A) JP47017116 (A) JP52144496 (A) [View all](#)

Abstract of JP 55126552 (A)

PURPOSE: To provide a glass fiber sizing agent contg. a quat. ammonium salt having a 10-18C straight chain hydrocarbon group, etc., causing little migration phenomenon, and having antistatic effect.
CONSTITUTION: The glass fiber sizing agent is composed of a quat. ammonium salt represented by formula I, a lubricant such as stearic acid and a film forming agent such as starch as essential components. The ammonium salt may be lauryltrimethylammonium chloride. The amt. of the lubricant in the sizing agent is adjusted to 0.05-0.5wt%, and the amt. of the film forming agent to 1-15wt%. About 0.05-0.6wt% of a coupling agent such as vinyltrichlorosilane may be added to the sizing agent. A glass fiber strand formed with this sizing agent undergoes little migration and shows sufficient and uniform antistatic action when drawn out and dried. In addn., it generates no static electricity in cutting or other process.

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{y - R_1}{1 - R_1} + C E = \frac{y}{1 - R_1}$$

(ここで R1は試験濃度 C wt-% OAc の直線関係式、
 R2はメチル基、エチル基、ラウリル基又はオクタ
 アリル基、R3は R1とメチル基、エチル基又はベ
 ベンジル基)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-126552

⑫ Int. Cl.³
C 03 C 25/02

識別記号
厅内整理番号
6625-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 硝子織維サイジング剤

⑮ 特 願 昭54-32318

⑯ 出 願 昭54(1979)3月22日

⑰ 発明者 伊藤晴康

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑱ 発明者 二宮佑八

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑲ 出願人 旭ファイバーグラス株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目一

番二号

⑳ 代理 人 弁理士 元橋賢治 外1名

明細書

1. 発明の名称 硝子織維サイジング剤

2. 審査請求の必要

一般式 R₁

[R₁-N-R₂]ⁿO₂

R₁

(ここでR₁は炭素数C₆~C₁₂の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラクリル基又はステアリル基、R₁、R₂はメチル基、エチル基又はベニジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を含む硝子織維サイジング剤。

3. 発明の詳細を説明

本発明は硝子織維を調節する用いられるサイジング剤の組成に関するものであり、普通防歎効果を有し且マイグレーション現象の少ないサイジング剤を提供することを目的とする。

硝子織維ストランドはツッピングから引出された多数の硝子織維にサイジング剤を附与して束にして巻延で回収するマントドレンに供給されたチューブ(瓶底部はプラスチック製)上に各

取ることによつて製造される。チューブ上に巻取られたストランドはケーキと呼ばれ、巻取れば加熱して乾燥板を廻し、ローピング、チャップドストランド、チャップドストランドマット、接着剤の製造に使用される。

ローピングは又ブッシングから引出された硝子織維の極めて多量に集束剤を附与して巻取しこれを直線円筒状に巻取ることによつて製造することができ、得られた大直径ローピングは其後乾燥して出荷される。

上記いづれの構成にも相当な量に巻取られたストランド、ローピングのような硝子織維束は集束剤で固つた状態(通常水分5~20%位)で得られ使用前に乾燥されるが、この時"マイグレーション"を生ずる。このマイグレーションが大きいと、以下述べるようなトラブルの原因となる。

ケーキ、直線ローピングのように相当の量に巻取られた硝子織維束を乾燥すると水分はその表面から蒸発し、これに伴ない内部の水分が

(1)

(2)

次第に表面に移動する。水分が移動すると水分と共にサイジング剤を構成する固形成分も移動し、このため被覆部に近い硝子織維束ほど固形分の含有量が大きくなる。この現象をマイグレーションと呼ぶが、マイグレーションを生ずると次のようなトラブルが発生する。

即ち、硝子織維束に対するサイジング剤の附着量が不均一となり、品質ムラの原因となる。被覆面に露出した部分はサイジング剤の含有量が常に大きいためでは浦色を生ずる。

ケーラーの場合は被覆部を形成するストランドはほぼ連続しており、この連続したストランドを取除くことにより、この浦色部分のストランドを剥離とした製品への流入を防止することができる。しかしながら被覆ローピングは円筒状に巻取られ、この被覆部を構成するローピングは、ローピングの表面に亘って伸び伸びに散在するためこの浦色部分だけは除去してローピングを使用することができず、ローピングを剥離とした製品の品質低下を招来する。

(3)



(以下本アンモニウム塩という)を含むサイジング剤が含めて好適な結果を与えることを見出しこれを説明して述べたものである。

以下述べる実験例にも見る所より、本発明サイジング剤を使用して得られたローピング、ストランドはマイグレーションが少く充分且つ均一な帯電防止作用を有するほか本発明のサイジング剤を使用して得られた硝子織維を不縮縮ポリエスチル樹脂の補強材として用いてアクリル樹脂するところ透明性が良く、強度遮断がはやく耐水性の大きい、アクリルが得られることが見出された。

本アンモニウム塩が故帯電防止作用を有するか、又本アンモニウム塩が不縮縮ポリエスチル樹脂と如何なる反応を行なうかは明らかでない。しかしながら本アンモニウム塩の存在下に不縮縮ポリエスチル樹脂の硬化を行なわせると、不縮縮ポリエスチル樹脂の硬化が促進され、強固な結合が得られると共に透明性の高いアクリルが得られる。

このため本アンモニウム塩を含むサイジング

(4)

(4)

サイジング剤は通常、フィルム形成剤を必須成分として含み、必性に記述してシランカツプリング剤が加えられる。更にストランド、ローピングを乾燥後引出し、切断する場合の静電気発生によるトラブルを防止する目的でサイジング剤中に帯電防止剤が添加される。帯電防止剤としては塩化リチウム、塩化アンモニウム等が広く用いられるが、帯電防止効果を発揮するといマイグレーションが著しく増大し、その含有量が不均一となるため、帯電防止効果を生ずる部分と生じない部分が発生することが実験した。

本発明者はマイグレーションの少なく均一な帯電防止作用を有するサイジング剤を付けるため研究を重ねた結果一般式

$$\left[R_1 - R_2 - R_3 \right] + O \delta - \\ | \\ R_4$$

(ここにR₁は炭素数C₁₀～C₁₁の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラクリル基、又はステアリル基、R₃、R₄はメチル基、エチル基、ベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩

(4)



剤を組合した硝子織維を不縮縮ポリエスチル樹脂の補強材として使用すると、樹脂の硬化は硝子織維補強体と不縮縮ポリエスチル樹脂との界面において開始され、この部分で特に強固な結合が形成されるため、この界面に空隙が生じたり、この界面の接觸部分から水が侵入したりすることが防止され、耐水性が向上するものと思われる。

次に本発明を更に具体的に説明する。

本発明においては一般式

$$\left[R_1 - R_2 - R_3 \right] + O \delta - \\ | \\ R_4$$

(ここにR₁は炭素数C₁₀～C₁₁の直鎖炭化水素基、R₂はメチル基、エチル基、ラクリル基又はステアリル基、R₃、R₄はメチル基、エチル基又はベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を使用する。

本アンモニウム塩においてR₁として、川元はラクリル基、ステアリル基が好適に使用できる。本アンモニウム塩として好適に使用できる

(4)

ものとしては例えば、ラクリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができ、このうちラクリルトリメチルアンモニウムクロライド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが特に好適な結果を与える。

本アンモニウム塩の添加量は液状サイジング剤に対して0.1～1重量%とするのが適当である。

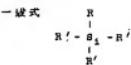
本発明のサイジング剤としては本アンモニウム塩の他に必須成分として潤滑剤、フィルム形成剤を含むサイジング液を使用する。

潤滑剤としては例えば、ステアリン酸、カプリル酸、又はペラゴン油とテトラエチレンベントミンとの組合物、潤滑油のエチレノキサクノイド混合物等を用いることができる。

又フィルム形成剤としては、既知、兼若筋等

(7)

体（例えばエチル酢酸、エーテル化酢酸）、ボリビニールアルコール、ゼラチン、ニカワ、水溶性のアセテート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリレート類、コロイド状活性蛋白質、ボリオフクス、リテンエポキシ樹脂、ボリ酢酸ビニル、カチオニッククレタンのようなボリケランを用いることができる。これらは増塑又はエマルジョンの形で使用される。本発明において用いられるサイジング剤には上述の成分に加えて更にカップリング剤を含むものも使用することができる。カップリングとしては例えは



で表わされる。シランカップリング剤を用いることができる。上式においてRは-CH=CH₂又は-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂のようなアミノアルキル基であり、R'はC₆又は-OC₂H₅、-OOCH₃などのような低級アルコキシ基である。そして2個のR'は同一であつても異なつていてもよい。具体的

(8)

にはビニールトリクロロシラン、ビニール-トリス-2-メトキシエトキシシラン、ビニールトリエトキシシラン、ア-アミノプロピルトリエトキシシラン等である。その他シラン系カップリング剤としてア-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのような不飽和シラン、3,4-エポキシシラン等が挙げられる。

サイジング剤中の潤滑剤は0.5～0.5重量%、フィルム形成剤は1～1.5重量%、カップリング剤は0.5～0.6重量%程度とするのが適当である。

なお不饱和潤滑剤は分子の間に乳化安定剤等の副成分を含有するものを使用することができます。

次に本発明サイジング剤の使用方法を硝子繊維ストランドの製造方法を例として説明する。

ブッシングから引出した太さ4～2.5mm程度の各色の硝子繊維に本発明サイジング剤を附与し、

(9)

次すれば被旋盤に分別し、1.00～4.00本複数巻束してなる硝子繊維ストランドを巻取りケーブルとする。このケーブルを炉に送り110～150℃に約10時間恒温浴中で乾燥し、次いで多段のケーブルから並列的にストランドを引出し所定の長さに切断してチヨクブドストランドを得ることができる。なおサイジング剤の付与量は単位分として硝子繊維に対して1～2重量%程度とするのが適当である。

本発明の方法によつて得られた硝子繊維ストランドは引出し、又乾燥に當りマイグレーションを生ずることが少なく、少分且つ同一な帯電防止作用を有し、切削時の騒音も気を発生することがない。

又に又本発明のサイジング剤を使用して補られたストランド製品（例えばチヨクブドストランド）を補強材として使用し、不飽和ポリエスチル樹脂を含浸せしめて硬化せしめアクリルを得るととき、硬化速度は大きく、且つ耐水性の優れたアクリルを得ることができる。

(10)



次に本発明の実施例を示す。

実施例1

ブッシングから引出した太さ1.0mmの鋼子線端に次の組成を有するサイシング剤を削子被覆に対する塑形分離層が0.5重膜となるよう付与し、200本を集束してストランドとなし、巻取つてケーブルとした。

スピエマルジョン(固形分50%) 8.0wt%

アーメタクリロオキシプロピルメトキシンラン 0.5

ラクリルトリメチルアンモニウムクロライド 0.5

水 0.2

試験

このものを油熱脱氷した場合マイグレーションは少なく、又唯一且つ充分な滑り防止効果を有し吸盤の中帶電を生じなかつた。これに対しラクリルトリメチルアンモニウムクロライドの代りに塩化アンモニウムを使用した場合、マイグレーションが著しく、このため帶電を生ずる部分と生じない部分が生成した。

実施例2



特開昭55-126552(4)

下記組成のサイシング剤を使用し、実施例1と同様の結果を得た。

スピエマルジョン(固形分50%) 8.0wt%

アーメタクリロオキシプロピルメトキシンラン 0.5

スラブリルトリメチルアンモニウムクロライド 0.5

水 0.2

試験

実施例1、2のストランド切削部を不飽和ポリエステル樹脂の糊凝材として用い透明性に比べ、耐水性の良好な結果を得ることができた。

特許出願人 旭ファイバーグラス株式会社
代理人 先 伸 真 勝
印

(13)

(12)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-126552

⑫ Int. Cl.³
C 03 C 25/02

識別記号
厅内整理番号
6625-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 硝子繊維サイジング剤

⑮ 発明者 二宮佑八

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑯ 特 願 昭54-32318

⑰ 出 願 昭54(1979)3月22日

東京都千代田区丸の内二丁目一

⑱ 発明者 伊藤晴康

番二号

茨城県猿島郡総和町上辺見1504

⑲ 代理人 弁理士 元橋賢治 外1名

明細書

1. 発明の名称 硝子繊維サイジング剤

2. 特許請求の範囲

一般式 R_1

$[R_1 - N - R_2]^x O^y$

R_1

(ここで R_1 は炭素数 $0 \sim 6$ の直鎖炭化水素基、
 R_2 はメチル基、エチル基、ラクリル基又はステアリル基、 N はメチル基、エチル基又はベニジル基) で表わされる第4級アンモニウム塩を含む硝子繊維サイジング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硝子繊維を製造する装置に用いられるサイジング剤の組成に関するものであり、普通防止効果を有し且マイグレーション現象の少ないサイジング剤を提供することを目的とする。

硝子繊維ストランドはプロパンガスから引出された多数の硝子繊維間にサイジング剤を附与して高速で回転するマンドレルに張拂されたチューブ(瓶詰或はプラスチック製)上に巻

取ることによつて製造される。チューブ上に巻取られたストランドはケーネと呼ばれ、袋すれば加熱して乾燥性を與し、ローピング、チャップドストランド、チャップドストランドマット、捨糸等の製造に使用される。

ローピングは又プロシンダから引出された硝子繊維の極めて多量に集束前を附与して出来しこれを瓶詰円筒状に巻取ることによつて製造することができ、得られた大直径ローピングは其形状保持して出荷される。

上記いづれの場合にも相当な量に巻取られたストランド、ローピングのような硝子繊維束は集束前で這つれ状態(通常水分 5~20%位)で得られ使用前に乾燥されるが、このが“マイグレーション”を生ずる。このマイグレーションが大きいと、以下述べるようなトラブルの原因となる。

ケーネ、直結ローピングのように相当の拂みに巻取られた硝子繊維束を乾燥すると水分はその表面から蒸発し、これに伴ない内部の水分が



次第に表面に移動する。水分が浴油すると水分と共にサイジング剤を構成する固形成分も移動し、このため表面間に近い硝子織維束性と固形成分の含有量が大となる。この現象をマイグレーションと呼ぶが、マイグレーションを生ずると次のようなトラブルが発生する。

即ち、硝子織維束に対するサイジング剤の堆積量が不均一となり、品質ムラの原因となる。表面間に露出した部分はサイジング剤の含有量が常に大となり且しては浴色を生ずる。

ケーブルの場合は表面部を形成するストランドは浸透しておらず、この浸透したストランドを取り除くことにより、この染色部分のストランドを剥離とした製品への流入を防止することができる。しかしながら通常ローピングは円筒状に形成され、この繊維部を構成するローピングは、ローピングのせん断面に亘り伸び伸びに存在するためこの染色部分だけ除去してローピングを使用することができず、ローピングを剥離とした製品の品質低下を招来する。

(3)



(以下本アンモニウム塩という)を含むサイジング剤が極めて好適な結果を与えることを見出した本発明として特許したものである。

以下述べる実験例にも見る通り、本発明サイジング剤を使用して得られたローピング、ストランドはマイグレーションが少く且つ均一な帯電防止作用を有するほか本発明のサイジング剤を使用して得られた硝子織維を不透和ポリエチレン樹脂の被覆材として用いてアラフを製造すると透明性が良く、導通速度がはやく耐水性の大きい、アラフが得られることが見出された。

本アンモニウム塩が何故帯電防止作用を有するか、又本アンモニウム塩が不透和ポリエチレン樹脂と如何なる反応を行なうかは明らかでない。しかしながら本アンモニウム塩の存在下に不透和ポリエチレン樹脂の導通性が促進され、強固な結合が得られると共に透明性の高いアラフが得られる。

このため本アンモニウム塩を含むサイジング

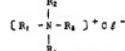
(4)



特開55-126552(2)

サイジング剤は通常、糊精用、フィルム形成剤を必須成分として含み、必须に記してシランカッティング剤が加えられる。更にストランド、ローピングを乾燥後引出し、切断する場合の静電気発生によるトラブルを防止する目的でサイジング剤中に帯電防止剤が添加される。帯電防止剤としては塩化リチウム、塩化アンモニウム等が広く用いられるが、帯電防止効果を発する点とマイグレーションが著しく大し、その含有量が不均一となるため、帯電防止効果を生ずる部分と生じない部分が生成することが判明した。

本発明者はマイグレーションの少ない均一な帯電防止作用を有するサイジング剤を求めるため研究を重ねた結果式



(ここで R₁ は炭素数 C₁₀ ~ C₁₂ の直鎖炭化水素油、R₂ はメチル基、エチル基、ラクリル基、又はステアリル基、R₃、R₄ はメチル基、エチル基、ベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩

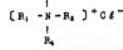
(4)



剤を附与した硝子織維を不透和ポリエチレン樹脂の被覆材として使用すると、樹脂の導通は硝子織維全体と不透和ポリエチレン樹脂との界面において開始され、この部分で常に強固な結合が形成されるため、この界面に空隙が生じたり、この界面の隙間部分から水が侵入したりすることが防止され、耐水性が向上するものと思われる。

次に本発明を更に具体的に明示する。

本発明においては一般式



(ここで R₁ は炭素数 C₁₀ ~ C₁₂ の直鎖炭化水素油、R₂ はメチル基、エチル基、ラクリル基又はステアリル基、R₃、R₄ はメチル基、エチル基又はベンジル基)で表わされる第4級アンモニウム塩を使用する。

本アンモニウム塩において R₁ としては、川元はラクリル基、ステアリル基が好適に使用できる。本アンモニウム塩として好適に使用できる

(4)

ものとしては例えば、ラクリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができ、このうちラクリルトリメチルアンモニウムクロライド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが特に好適な結果を与える。

本アンモニウム塩の添加量は液状サイジング剤に対して0.01～1重量%とするのが適当である。

本発明のサイジング剤としては本アンモニウム塩の他に必須成分として潤滑剤、フィルム形成剤を含むサイジング剤を使用する。

潤滑剤としては例えば、ステアリン酸、カプリル酸、又はペラゴン油とテトラエチレンベントミンとの組合物、難燃性のエチレングリコライド組合物等を用いることができる。

又フィルム形成剤としては、臘、熱塑性樹脂

(7)



にはビニールトリクロロシラン、ビニールートリス- β -メトキシエトキシシラン、ビニールトリエトキシシラン、アーフミノプロピルトリエトキシシラン等である。その他シラン系カツピリング剤としてアーフメタクリロキシプロピルトリメトキシシランのような不飽和シラン、3,4-エポキシシラクロヘキシルエチルトリメトキシシランのようなエポキシシラン等が挙げられる。

サイジング剤中の潤滑剤は0.5～0.5重量%、フィルム形成剤は1～1.5重量%、カップリング剤は0.5～0.6重量%程度とするのが適当である。

なお不饱和潤滑剤上記成分の他に乳化安定剤等の副成分を含有するものを使用することができます。

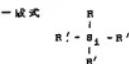
次に本発明のサイジング剤の使用方法を織子織成ストランドの製造方法を例として説明する。

パンシングから引出した太さ4～2.5μ程度の多股の織子織成に本発明のサイジング剤を附与し、

(8)



体（例えばエチル紫蘇油、エーテル化け油）、ボリビニールアルコール、ゼラチン、ニカワ、水溶性のアセテート、ヒドキシンエチルセルロース、アクリレート類、コロイド状動物性蛋白質、ボリオクタス、リナンエボキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、カチオニックラテンのようなポリウレタンを用いることができる。これらは溶液又はエマルジョンの形で使用される。本発明においてはサイジング剤には上述の成分に加えて更にカップリング剤を含むものも使用することができる。カップリングとしては例えば



で表わされる。シランカップリング剤を用いることができる。上式においてRは-CH=O-NH₂又は-OH₂-OH₂-OH₂-NH₂のようなアミノアルキル基であり、R'はO又は-OC₂H₅、-OC₂H₅のような低級アルコキシ基である。そして5個のR'は同一であつても構なつていてもよい。具体的

(9)



後すれば被放糸に分別し、100～4000本程度束ねてなる綿子織成ストランドを巻取りケーブルとする。このケーブルを芯に取り110～150℃に約10時間樹脂を加熱して乾燥し、次いで多段のケーブルから逐段的にストランドを引出し所定の長さに切断してショットレストランドを得ることができる。なおサイジング剤の付与量は固形分として綿子織成に付し0.1～2重量%程度とするのが適当である。

本発明の方法によつて得られた綿子織成ストランドは引出し、又乾燥に陥れマイグレーションを生ずることがなく、水分且つ同一な希硫酸防止作用を有し、切削時の断端を気を発生することができない。

又に又本発明のサイジング剤を使用して補られたストランド製品（例えばチヨンブドストランド）を補強材として使用し、不飽和ポリエステル樹脂を含浸せしめて硬化せしめアラミドを得るとき、硬化速度は大きく、主活性、耐水性の優れたアラミドを得ることができる。

(10)

特開昭55-126552(4)

下記組成のサイジング剤を使用し、実施例1と同様の結果を得た。

ジビエマルジョン(固形分50%)	8.0 wt%
アーメタクリロキシプロピルメトキシシラン	0.5
ラクリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
冰酢酸	0.2
水	残量

実施例5

実施例1、2のストランド切削液を不飽和ポリエステル樹脂の糊は材として用い透明性に疲れ、耐水性の良さをアスクで得ることができた。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

ブッシングから引出した太さ1.0 mmの硝子繩に次の組成を有するサイジング剤を硝子繩に対する留着分離率が0.5%未満となるようガラス200本を集束してストランドとなし、せきつてケーキとした。

ジビエマルジョン(固形分50%)	8.0 wt%
アーメタクリロキシプロピルメトキシシラン	0.5
ラクリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
冰酢酸	0.2
水	残量

このものを切削板試した場合マイグレーションは少く、又同一且つ充分な値は防止効果を示し取扱い中帯電を生じなかつた。これに対しラクリルトリメチルアンモニウムクロライドの代りに塩化アンモニウムを使用した場合、マイグレーションが著しく、そのため帯電を生ずる部分と生じない部分が生成した。

実施例2

(11)

特許出願人 山フアイバー・グラス株式会社

代理人 元 勝 誠 ほか

代理人 佐藤義一ほか

(12)